



4

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

cerfa  
N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • V / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>22 NOV 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>22 NOV. 2002</b> LIEU <b>0214658</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereux 75008 PARIS 422-5 S/002	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> B 14216.3 ID (DD 2387)			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCÉDE DE REALISATION PAR CVD DE NANO-STRUCTURES DE MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR SUR DIELECTRIQUE, DE TAILLES HOMOGENES ET CONTROLEES.			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement de caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	31-33 rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752 PARIS 15ème	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) 0	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, c. chez la case t utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2



22 NOV 2002  
REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS  
LIEU 0214658  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		LEHU	
Nom		Jean	
Prénom		BREVATOME	
Cabinet ou Société		422.5/S002	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		7068 du 12.06.98	
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75 018 PARIS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif)		01 45 63 83 33	
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevaalex.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="text"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
J. LEHU			

**PROCEDE DE REALISATION PAR CVD  
DE NANO-STRUCTURES DE MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR  
SUR DIELECTRIQUE, DE TAILLES HOMOGENES ET CONTROLEES**

5

**DESCRIPTION**

**DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention concerne un procédé de réalisation de nano-structures de matériau semi-conducteur sur un diélectrique par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), lesdites nano-structures étant de  
10 tailles homogènes et contrôlées. Le matériau semi-conducteur est en particulier du silicium ou du germanium.

L'invention a également trait à des  
15 dispositifs présentant des nano-structures obtenues par le biais du procédé selon l'invention.

Ces nano-structures ainsi réalisées sont destinées à la réalisation de dispositifs  
20 électroniques, optiques ou optoélectroniques, et en particulier, à la réalisation de dispositifs à blocage de Coulomb mettant en œuvre des boîtes quantiques.

Les applications visées plus particulièrement dans la présente invention sont les  
25 cellules mémoires à grille granulaires et les DOTFET, qui sont des transistors à effet de champ qui mettent en jeu des nano-structures.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

L'amélioration constante des performances des circuits micro-électroniques requiert un taux d'intégration toujours plus important de leur composant élémentaire, le MOSFET. Jusqu'à présent, l'industrie micro-électronique a toujours pu diminuer les dimensions du MOSFET en optimisant les procédés technologiques et ceci, sans rencontrer de limitations physiques majeures à son fonctionnement. Cependant, à court ou moyen terme, la SIA Roadmap prévoit une longueur de grille de l'ordre de 35 nm en deçà de laquelle des effets quantiques perturberont son bon fonctionnement. Il faut donc développer des solutions de remplacement à la technologie CMOS.

Une des voies les plus prometteuses est l'utilisation des propriétés de rétention de charge/blocage de coulomb de nano-structures semi-conductrices. Une forte recherche est donc menée actuellement pour intégrer ces nano-structures, principalement réalisées en silicium, dans des dispositifs.

Pour ces applications particulières, les nano-structures doivent être isolées électriquement du substrat par une couche de diélectrique. Elles doivent également être isolées spatialement, c'est-à-dire qu'elles ne doivent pas être en contact les unes avec les autres. De plus, la taille et la densité des nano-structures doivent être maîtrisées avec précision : leur dimension doit être inférieure à 10 nm et leur densité spatiale sur le substrat doit être élevée,

c'est-à-dire varier entre  $10^9$  et quelques  $10^{12}$  nano-structures/cm<sup>2</sup>.

Il existe plusieurs procédés pour réaliser ces nano-structures, comme par exemple, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui permet notamment de déposer sur des diélectriques des cristaux de silicium de dimension nanométrique (avec un diamètre inférieur à 10nm).

Le processus de formation d'une couche de silicium sur un diélectrique par CVD, à partir de précurseurs tels que le silane ou le disilane, est de type Volmer-Webber : il se forme d'abord des îlots ayant trois dimensions qui croissent jusqu'à la coalescence, avant de former une couche continue. En stoppant la croissance des îlots pendant les premiers stades du dépôt, on obtient des îlots cristallins de dimension nanométrique. Mais avec cette méthode, les phases de nucléation et de croissance sont simultanées. Ainsi, lorsqu'on envoie le gaz précurseur 1 sur le diélectrique 2 (figures 1A et 1B), les premiers germes stables 4 formés croissent pendant que de nouveaux germes 5 apparaissent (figure 1B). On obtient donc au final un diélectrique présentant des nano-structures de tailles variées 6A et 6B (figure 1C), la taille des nano-cristaux silicium obtenus pouvant être inférieure à 10 nm. (Notons que dans le cas représenté par les figures 1A à 1C, on a affaire à un substrat composite comprenant un substrat 3 recouvert d'une couche de matériau diélectrique 2).

Par cette méthode, les nano-cristaux silicium sont également isolés les uns des autres. De plus, selon le

document [1] référencé à la fin de la présente description, les densités spatiales des nano-structures obtenues par CVD varient de  $10^9$  à quelques  $10^{12}/\text{cm}^2$  suivant les conditions de dépôt et la nature chimique du substrat.

La principale limitation de cette technique est la forte dispersion en taille, de l'ordre de 50%, des nano-cristaux silicium.

Cela a pour effet de limiter la qualité et les performances des dispositifs basés sur de telles structures.

De même, des nano-structures de germanium peuvent aussi être intégrées dans des dispositifs. Dans certains cas, les différences de propriétés physiques entre le silicium et le germanium peuvent rendre ce dernier matériau plus intéressant pour les applications visées par l'invention. En effet, le germanium possède une bande interdite plus petite que celle du silicium, ce qui permet un meilleur confinement des charges et un chargement plus facile des nano-structures.

Or, le dépôt de nano-structures de germanium sur diélectrique par CVD n'est pas mentionné dans la littérature. En effet, le précurseur du germanium le plus couramment utilisé en CVD, le germane, n'engendre pas de dépôt sur la silice. A ce sujet, il est connu que le germanium croît sélectivement sur le silicium par rapport à de la silice par CVD à partir de germane (voir le document [2] référencé à la fin de la présente description).

Le dépôt de germanium par CVD sur la silice a cependant été étudié, mais dans un contexte différent



de la présente invention. Selon le document [3] référencé à la fin de la description, il s'agissait de remplacer le poly-silicium dans les grilles des transistors MOS par le poly-germanium. Dans ce cadre, 5 les structures de germanium réalisées étaient des couches continues de poly-germanium de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur. Pour déposer les couches de poly-germanium sur de la silice par CVD de germane, il était proposé de déposer au préalable une 10 couche continue de poly-silicium de quelques nanomètres d'épaisseur sur laquelle pouvait croître la couche continue de poly-germanium par CVD de germane.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

15 L'invention propose un procédé de réalisation de nano-structures de matériau semi-conducteur sur un substrat de matériau diélectrique par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ne présentant pas les problèmes de l'art antérieur.

20 Le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- une étape de formation sur le substrat de germes stables d'un premier matériau semi-conducteur sous forme d'îlots, par dépôt CVD à partir d'un 25 précurseur du premier matériau semi-conducteur choisi pour que le matériau diélectrique accepte la formation desdits germes.

- une étape de formation de nano-structures d'un deuxième matériau semi-conducteur à partir des 30 germes stables du premier matériau semi-conducteur, par dépôt CVD à partir d'un précurseur choisi pour

engendrer un dépôt sélectif du deuxième matériau semi-conducteur uniquement sur lesdits germes.

En d'autres termes, le précurseur du deuxième matériau est choisi parmi les précurseurs qui permettent  
5 d'engendrer un dépôt sélectif sur le germe formé pendant la première étape de CVD, préférentiellement au substrat diélectrique.

Selon un premier mode de réalisation, le premier et le deuxième matériau semi-conducteur seront  
10 du silicium.

Selon un deuxième mode de réalisation, le premier matériau semi-conducteur sera du silicium et le deuxième matériau semi-conducteur sera du germanium.

En d'autres termes, le procédé selon  
15 l'invention permet, d'une part, de déposer des nano-structures de germanium isolées les unes des autres sur un matériau diélectrique par CVD ; si le substrat de matériau diélectrique est en silice et qu'on utilise le germane comme précurseur du germanium, on n'aura, grâce  
20 à ce procédé, pas besoin de déposer une couche intermédiaire continue de silicium sur le substrat de matériau diélectrique de silice. Par ce procédé, les nano-structures auront une taille homogène et contrôlée, et leur densité variera entre  $10^9$  et  
25 quelques  $10^{12}/\text{cm}^2$ . Avantagusement, en jouant sur les paramètres de température et pression du précurseur lors du dépôt, on pourra obtenir des nano-structures soit cristallines, soit amorphes.

D'autre part, l'invention permet également  
30 de déposer, sur un matériau diélectrique, des nano-structures de silicium isolées les unes des autres par

CVD avec une dispersion en taille moindre que celle connue de l'art antérieur.

Préférentiellement, le substrat de matériau diélectrique sera choisi de manière à ce qu'il soit le plus réactif possible avec le précurseur du premier matériau semi-conducteur.

Selon un premier mode de réalisation, ledit substrat de matériau diélectrique sera choisi parmi le groupe composé de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  comprenant une forte densité de groupes Si-OH à sa surface,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$ .

Avantageusement, l'étape de formation de germes stables d'un premier matériau semi-conducteur est réalisée pendant un temps d'exposition choisi en fonction de la densité de germes souhaitée ; plus le temps d'exposition sera long, plus la densité de germes sera élevée.

L'étape de formation de nano-structures d'un deuxième matériau semi-conducteur à partir des germes stables du premier matériau semi-conducteur est quant à elle réalisée pendant un temps d'exposition choisi avantageusement en fonction de la taille des nano-structures voulue ; plus le temps d'exposition sera long, plus la taille des nano-structures sera grande.

Avantageusement, les étapes de CVD sont réalisées pour une pression partielle de précurseur faible. En effet, si la pression partielle des précurseurs est faible, la vitesse de croissance des germes sera lente et on pourra ainsi plus facilement contrôler la taille des nano-structures.

Selon un cas particulier de l'invention, le précurseur du premier matériau semi-conducteur sera le silane.

Dans ce cas, la formation des germes du premier matériau semi-conducteur se fera à une température comprise entre 550°C et 700°C et pour une pression partielle du silane inférieure à environ 133 Pa (1 Torr). L'intervalle de température de dépôt est choisi de manière à ce que la température soit suffisamment élevée pour que le précurseur puisse se dissocier et engendrer la formation d'un germe cristallin, et également la plus basse possible afin de limiter la vitesse de croissance des germes.

Dans un cas particulier dans lequel l'étape de formation de germes stables d'un premier matériau semi-conducteur se faisant à des pressions partielles inférieures à environ 1,33 Pa (10 mTorr), le temps d'exposition du substrat au précurseur du premier matériau semi-conducteur est inférieur à 15 minutes.

Dans un autre cas particulier dans lequel l'étape de formation de germes stables du premier matériau semi-conducteur se faisant à des pressions partielles inférieures à environ 133 Pa (1 Torr), le temps d'exposition du substrat au précurseur du premier matériau semi-conducteur est inférieur à 1 minute.

Avantageusement, lorsque le premier et le deuxième matériau semi-conducteur déposé sur ledit substrat, pour l'un, et sur lesdits germes, pour l'autre, sont du silicium, le précurseur du deuxième matériau semi-conducteur est le dichlorosilane.

Avantageusement, lorsque le premier matériau semi-conducteur déposé sur ledit substrat est du silicium et que le deuxième matériau semi-conducteur déposé sur lesdits germes est du germanium, le  
5 précurseur du deuxième matériau semi-conducteur est le germane.

Ainsi, lorsque le précurseur du deuxième matériau semi-conducteur est le dichlorosilane ou le germane, l'étape de formation de nano-structures est  
10 réalisée à une température comprise entre 300°C et 1000°C et pour une pression partielle du précurseur inférieure à environ 133 Pa (1 Torr).

L'invention concerne également les nano-structures réalisées par un des procédés selon  
15 l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, ces nano-structures peuvent être dopées par co-déposition ou par implantation avec des éléments tels que le bore, le phosphore, l'arsenic ou l'erbium.

20 Ces nano-structures réalisées par un des procédés selon l'invention peuvent être encapsulées par dépôt d'un diélectrique.

L'invention concerne également des dispositifs présentant des nano-structures obtenues par  
25 le biais d'un des procédés selon l'invention.

Selon un cas particulier, ledit dispositif peut être une cellule mémoire possédant une grille flottante qui est composée de nano-structures réalisées par le biais d'un des procédés selon l'invention.

30 Avantageusement, cette cellule mémoire sera un DOTFET.

L'invention présente de nombreux autres avantages.

Tout d'abord, comme la gamme de densité spatiale des nano-structures obtenue avec ce procédé est identique à celle des germes déposés dans la première étape de CVD, la taille des nano-structures obtenues au final peut être choisie dans un grand éventail de valeurs où la taille minimale des nano-structures est de l'ordre d'un nanomètre et la taille maximale est celle au-delà de laquelle lesdites nano-structures commencent à se toucher. Ainsi, on peut contrôler la densité desdites nano-structures sur une large gamme entre  $10^9$  et quelques  $10^{12}/\text{cm}^2$ .

Par ailleurs, du fait de la séparation des étapes de germination et de croissance, la distribution en taille des nano-structures obtenues par ce procédé est très fine.

Il est à noter que, dans le cas des nano-structures de germanium, la pureté des nano-structures obtenues est importante car la taille des germes formés durant la première étape de CVD est petite comparée à celle des nano-structures finales.

Grâce à ce procédé, la taille moyenne des nano-structures de silicium peut être contrôlée avec précision et peut être modifiée facilement sans avoir à changer les conditions de dépôt : il suffit de modifier le temps de dépôt de la deuxième étape pour avoir des nano-structures de la taille voulue. Au contraire, dans le cas d'un procédé en une seule étape, une modification du temps de dépôt engendrerait une modification de la taille moyenne des nano-structures,

mais aussi de leur densité. Il faudrait donc aussi modifier les conditions de dépôt, pression et température pour retrouver la densité de nano-structures de silicium recherchée.

5

### BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, et accompagnée des dessins annexés parmi lesquels :

- les figures 1A à 1C, déjà décrites précédemment, illustrent le processus de croissance des nano-structures de silicium par CVD en une seule étape, selon l'art antérieur,
- les figures 2A à 2C illustrent le processus de croissance des nano-structures de silicium, ou de germanium, par CVD en deux étapes, selon l'invention.

### 20 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

La figure 2A illustre ce qui se passe lors de la première étape de CVD : on envoie sur le substrat 13 recouvert d'une couche de diélectrique 12 un gaz 11, précurseur, qui va permettre la formation de germes 14 sur le diélectrique 12. C'est la phase de nucléation.

Puis dans la deuxième étape de CVD (figure 2B), on envoie un gaz précurseur 21 des nano-structures 16A que l'on veut obtenir, c'est-à-dire des nano-structures de germanium ou de silicium selon le cas, et celles ci vont croître sélectivement sur les germes 14

formés pendant la première étape, préférentiellement au substrat diélectrique 12. C'est la phase de croissance.

Après les deux étapes CVD, on obtient un dispositif présentant des nano-structures de taille homogène 16 B (figure 2C).

La partie qui suit va porter sur la description détaillée du procédé de réalisation de nano-structures de germanium sur un substrat diélectrique de silice selon l'invention. On a vu précédemment que ce procédé comprend deux étapes de CVD :

- la première étape où des germes stables de silicium sont déposés sur le substrat diélectrique (figure 2A),
- la deuxième étape où les nano-structures de germanium croissent sélectivement sur les germes formés pendant la première étape par rapport au substrat diélectrique (figure 2B).

Le but de la première étape est de fonctionnaliser de façon discrète la surface du substrat diélectrique de silice pour permettre la croissance des nano-structures de germanium.

Les germes de silicium, le terme de germe désignant un amas de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes, sont toujours très petits par rapport à la taille des nano-structures finales de germanium.

On a vu dans l'introduction que pour utiliser les propriétés de rétention de charge/blocage de coulomb des nano-structures semi-conductrices, il fallait que la densité des germes soit comprise entre



$10^9$  et quelques  $10^{12}/\text{cm}^2$ . Par ailleurs, la distance entre les germes doit être supérieure au diamètre voulu des nano-structures de germanium afin que ces dernières ne coalescent pas.

5 Pour résumer, les conditions expérimentales doivent être telles qu'il se forme une forte densité de germes stables répartis uniformément sur le substrat et de manière à ce que la formation des germes soit la plus instantanée possible, ceci afin que les germes  
10 aient tous la même taille.

Pour satisfaire à tous ces critères, les conditions opératoires doivent être parfaitement maîtrisées.

Tout d'abord, l'exposition de la surface  
15 doit être réalisée à une température suffisante pour que le précurseur du silicium puisse se dissocier et engendrer la formation d'un germe cristallin. Cependant, la température du dépôt doit également être choisie la plus basse possible afin de limiter la  
20 vitesse de croissance des germes. Par exemple, dans le cas du silane comme précurseur du silicium, la formation des germes de silicium se fait avantageusement à une température comprise entre  $550^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ .

25 La pression partielle du précurseur du silicium doit être faible pour que la vitesse de croissance des germes soit lente. Dans le cas du silane comme précurseur du silicium, la pression partielle de silane est préférentiellement inférieure à environ 133  
30 Pa (1 Torr). Le précurseur pourra être dilué dans un gaz vecteur ou non.

Le temps de dépôt sera choisi en fonction de la densité de germes souhaitée. Dans le cas d'une exposition du substrat diélectrique à du silane à des pressions partielles inférieures à environ 1,33 Pa (10 mTorr), le temps d'exposition de la surface au gaz est inférieur à 15 minutes.

Dans le cas du silane utilisé à des pressions partielles inférieures à environ 133 Pa (1 Torr), le temps d'exposition de la surface au gaz est inférieur à 1 minute.

Pour obtenir de fortes densités de germes, le substrat diélectrique doit être le plus réactif possible avec le précurseur du silicium, ceci afin de favoriser la formation des germes plutôt que la diffusion du précurseur à sa surface. Dans le cas d'une exposition du substrat diélectrique à du silane, de fortes densités de germes sont formées sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$  ayant une forte densité de groupes Si-OH à sa surface.

La densité spatiale des germes formés pendant cette première étape détermine la densité finale de nano-structures de germanium. La densité des germes peut être contrôlée par les propriétés chimiques de surface du substrat et la disposition de ces germes peut être contrôlée suivant le procédé décrit dans le document [4] référencé à la fin de cette description.

Pendant la deuxième étape de CVD, les nano-structures de germanium vont croître sélectivement sur les germes formés pendant la première étape par rapport au substrat diélectrique. Le précurseur du germanium est préférentiellement le germane, mais pourra être

aussi un autre précurseur dans la mesure où il engendre un dépôt sélectif sur le germe formé pendant la première étape de CVD par rapport au diélectrique.

La croissance des nano-structures de germanium se fait dans les conditions classiques du dépôt de germanium sur silicium par CVD : la température doit être comprise entre 300°C et 1000°C, la pression partielle du précurseur du germanium doit être inférieure à environ 133 Pa (1 Torr) et le temps de dépôt doit être calculé de manière à obtenir des nano-structures de la taille voulue.

La taille des nano-structures est contrôlée par les conditions de dépôt (la pression, la température et le temps) de cette deuxième étape de dépôt CVD. On se place préférentiellement dans des conditions de procédé telles que la vitesse de croissance des nano-structures soit faible, ceci afin de pouvoir contrôler avec précision la taille desdites nano-structures. On se placera donc à une faible pression partielle du précurseur du germanium et à une température de dépôt basse mais permettant sa dissociation à la surface du substrat.

Le procédé selon l'invention permet également d'élaborer des nano-structures de silicium dont la dispersion en taille est beaucoup plus faible par rapport à la méthode décrite dans la littérature par dépôt de silane en une seule étape [1]. Pour cela, le germe de silicium est formé au cours de la première étape de CVD comme décrit ci-dessus (figure 2A) et on utilise, pour la deuxième étape CVD, un précurseur du

silicium permettant d'engendrer un dépôt sélectif sur le germe de silicium créé par rapport au substrat diélectrique (figure 2B). On peut, par exemple, utiliser du dichlorosilane comme précurseur du silicium. Dans ce cas, le dépôt de silicium à partir de dichlorosilane peut être réalisé à des températures variant entre 300°C et 1000°C, et pour des pressions partielles du précurseur inférieures à environ 133 Pa (1 Torr).

10 Dans ces conditions, l'invention permet d'éliminer une des principales causes de la dispersion en taille des nano-structures de silicium obtenues par CVD en une seule étape. Cette cause, qui est intrinsèque à cette méthode d'élaboration en une étape  
15 de dépôt, est que les phases de nucléation et de croissance sont simultanées. En effet, dans le cas du dépôt de nano-cristaux de silicium sur diélectrique, il a été mesuré que la taille moyenne et la densité de ces nano-cristaux augmentent continuellement et  
20 simultanément jusqu'à la coalescence (voir le document [5] à la fin de cette description). L'invention permet de dissocier ces étapes de nucléation et de croissance conduisant à la formation des nano-structures de silicium par CVD. Il en résulte une dispersion en  
25 taille nettement plus petite des nano-structures obtenues par rapport au procédé en une seule étape de CVD décrit dans la littérature. Par exemple, alors que les nano-structures de silicium élaborées par CVD à partir de silane en une seule étape ont une dispersion  
30 en taille de 50% [1], les nano-cristaux de silicium élaborés suivant le procédé en deux étapes de dépôt

décrit ci-dessus, en utilisant le silane dans la première étape et le dichlorosilane dans la deuxième étape de CVD, ont une dispersion en taille inférieure à 20%.

5 Ces nano-structures de silicium ou de germanium peuvent être dopées par co-déposition ou par implantation avec des éléments tels que le bore, le phosphore, l'arsenic, l'erbium pour, par exemple, 10 améliorer leurs propriétés de luminescence ou de rétention.

Ces nano-structures peuvent également être encapsulées par dépôt d'un diélectrique. Par exemple, ces nano-structures ainsi encapsulées pourront être 15 utilisées pour une application mémoire, où la charge sous forme d'électrons accède aux nano-structures, qui sont ici des points de stockage, au travers d'un film mince de diélectrique. De même, ces nano-structures encapsulées pourront être utilisées pour une 20 application de lecture.

On va maintenant décrire plus précisément deux exemples de réalisation d'un dispositif selon l'invention.

25 Le premier exemple illustre la réalisation de nano-structures de germanium sur un substrat de silicium présentant une fine couche de diélectrique sous forme de silice. Le substrat de base est du silicium <100> de résistivité comprise entre 7 et 30  $\Omega.m$  et dopé p. On procède à une oxydation de ce

substrat à 800°C dans un four : une couche d'oxyde de 7 nm d'épaisseur est ainsi formée.

Pendant la première étape de CVD, des germes de silicium sont déposés à partir du précurseur  $\text{SiH}_4$  à 600°C, sous une pression partielle d'environ 8 Pa (60 mTorr) et pendant une durée de 15 s. Les germes de silicium obtenus sont de taille inférieure à 1 nm et sont non détectables en microscopie à balayage haute résolution.

10 Au cours de la deuxième étape, des nano-structures de germanium vont être déposées par CVD à partir du précurseur  $\text{GeH}_4$  à 600°C, sous une pression partielle d'environ 1,20 Pa (9 mTorr) et pendant une durée de 15 s. On obtient des nano-cristaux de germanium de 15 nm de diamètre en moyenne, avec une dispersion en taille inférieure à 20%. Leur densité est de  $5 \cdot 10^9$  nano-cristaux/cm<sup>2</sup> et la quantité de silicium dans la nano-structure de germanium est si faible qu'elle est indétectable par des techniques telles que  
20 l'XPS.

Le deuxième exemple illustre quant à lui la réalisation de nano-structures de silicium sur un substrat de silicium présentant une fine couche de diélectrique sous forme de silice. Le substrat de base  
25 est du silicium <100> de résistivité comprise entre 7 et 10  $\Omega \cdot \text{m}$  et dopé p. On procède à une oxydation de ce substrat à 800°C dans un four : une couche d'oxyde de 7 nm d'épaisseur est ainsi formée.

Pendant la première étape, des nano-structures de silicium sont déposées par CVD à partir  
30 du précurseur  $\text{SiH}_4$  à 600°C, sous une pression partielle

d'environ 8 Pa (60 mTorr) et pendant une durée de 15 s. Les germes de silicium obtenus sont de taille inférieure à 1 nm et sont non détectables en microscopie à balayage haute résolution.

5 Pendant la deuxième étape, des nano-structures de germanium vont être déposées par CVD à partir de  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  à 650°C, sous une pression partielle d'environ 8 Pa (60 mTorr) et pendant une durée de 300 s. On obtient des nano-cristaux de silicium de 5 nm de  
10 diamètre moyen avec une dispersion en taille inférieure à 20%. La densité est de  $5 \cdot 10^9$  nano-cristaux/cm<sup>2</sup>.

NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ

## BIBLIOGRAPHIE

5 [1] T. BARON, F. MARTIN, P. MUR, C. WYON, Journal of  
Crystal Growth 209, 1004-1008 (2000).

[2] H. ISHII, Y. TAKAHASHI, J. MUROTA, Applied Physics  
Letter 47, 863-865 (1985).

10

[3] OZTURK, MEHMET, WORTMAN, JIMMIE, US Patent  
n°5,250,452.

15

[4] M.N. SEMERIA, P. MUR, F. MARTIN, F. FOURNEL, H.  
MORICEAU, J. EYMERY, N. MAGNEA, T. BARON, demande  
de brevet FR-A-2 815 026.

20

[5] S. MADHUKAR, K. SMITH, R. MURALIDHAR, D. O'MERAR,  
M. SADD, B-Y NGUYEN, B. WHITE, B. JONES, Material  
Research Society Symposium Proceedings 638, F  
5.2.1 (2001).



## REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation de nano-  
5 structures de matériau semi-conducteur sur un substrat  
de matériau diélectrique par dépôt chimique en phase  
vapeur (CVD), caractérisé en ce qu'il comprend les  
étapes suivantes :

- une étape de formation sur le substrat  
10 (12) de germes stables (14) d'un premier matériau semi-  
conducteur sous forme d'îlots, par dépôt CVD à partir  
d'un précurseur (11) du premier matériau semi-  
conducteur choisi pour que le matériau diélectrique  
(12) accepte la formation desdits germes (14),

15 - une étape de formation de nano-structures  
(16A, 16B) d'un deuxième matériau semi-conducteur à  
partir des germes stables (14) du premier matériau  
semi-conducteur, par dépôt CVD à partir d'un précurseur  
(21) choisi pour engendrer un dépôt sélectif du  
20 deuxième matériau semi-conducteur uniquement sur  
lesdits germes (14).

2. Procédé selon la revendication 1 dans  
lequel le premier et le deuxième matériau semi-  
25 conducteur sont du silicium.

3. Procédé selon la revendication 1 dans  
lequel le premier matériau semi-conducteur est du  
silicium et le deuxième matériau semi-conducteur est du  
30 germanium.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes dans lequel le substrat de matériau diélectrique (12) est choisi de manière à ce qu'il soit le plus réactif possible avec le précurseur (11) du premier matériau semi-conducteur.

5. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le substrat de matériau diélectrique (12) est choisi parmi le groupe composé de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  avec une forte densité de groupes Si-OH à sa surface,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$ .

6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de formation de germes stables (14) d'un premier matériau semi-conducteur est réalisée pendant un temps d'exposition choisi en fonction de la densité de germes souhaitée.

7. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape de formation de nano-structures (16A) d'un deuxième matériau semi-conducteur est réalisée pendant un temps d'exposition choisi en fonction de la taille des nano-structures (16B) voulue.

8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel lesdites étapes sont réalisées pour une pression partielle de précurseur (11, 21) faible.

9. Procédé selon la revendication 2 ou 3 dans lequel le précurseur (11) du premier matériau semi-conducteur est le silane.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel la formation des germes (14) du premier matériau semi-conducteur se fait à une température comprise entre 550°C et 700°C et pour une pression partielle du silane inférieure à environ 133 Pa (1 Torr).

11. Procédé selon la revendication 9 dans lequel, l'étape de formation de germes stables (14) d'un premier matériau semi-conducteur se faisant à des pressions partielles inférieures à environ 1,33 Pa (10 mTorr), le temps d'exposition du substrat au précurseur (11) du premier matériau semi-conducteur est inférieur à 15 minutes.

12. Procédé selon la revendication 9 dans lequel, l'étape de formation de germes stables (14) du premier matériau semi-conducteur se faisant à des pressions partielles inférieures à environ 133 Pa (1 Torr), le temps d'exposition du substrat au précurseur (11) du premier matériau semi-conducteur est inférieur à 1 minute.

13. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le précurseur (21) du deuxième matériau semi-conducteur est le dichlorosilane.

14. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le précurseur (21) du deuxième matériau semi-conducteur est le germane.

15       15. Procédé selon la revendication 13 ou 14 dans lequel l'étape de formation de nano-structures (16A) est réalisée à une température comprise entre 300°C et 1000°C et pour une pression partielle du précurseur (21) inférieure à environ 133 Pa (1 Torr).

10       16. Nano-structures réalisées par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

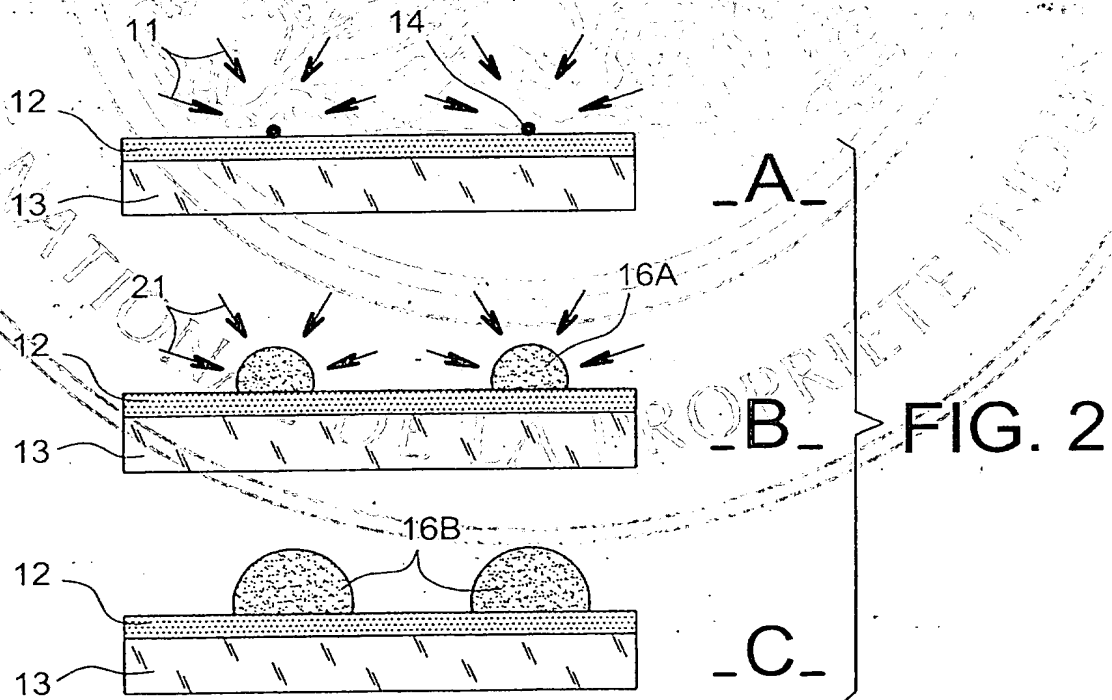
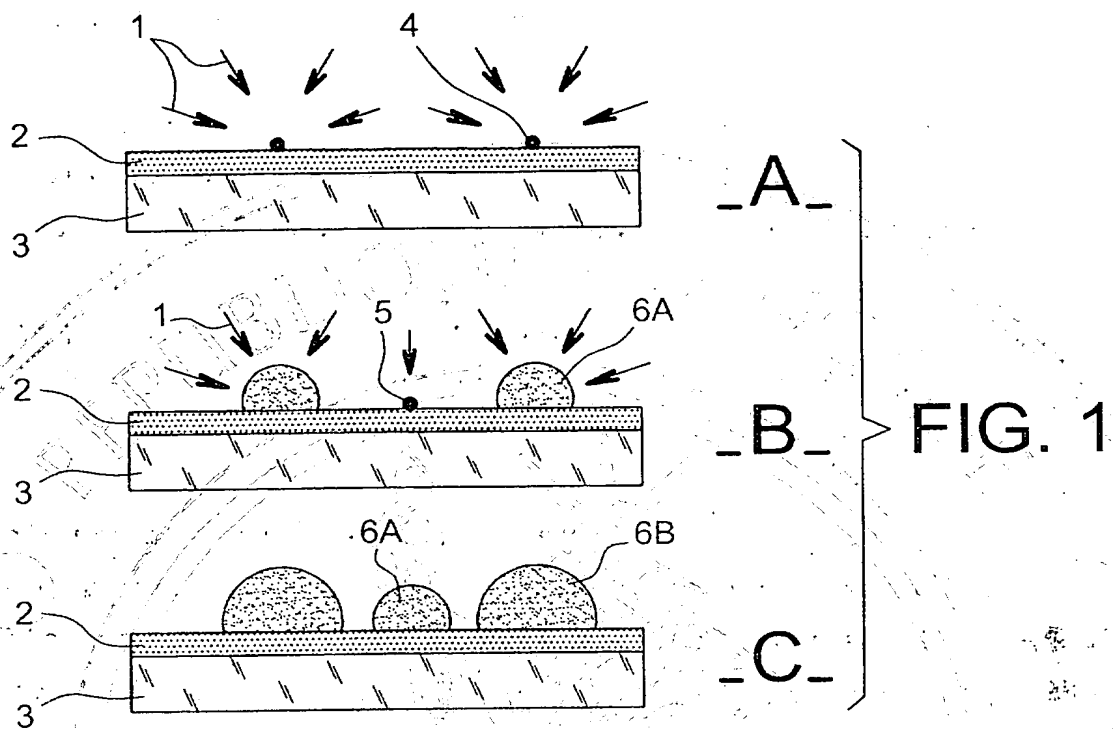
15       17. Nano-structures selon la revendication précédente caractérisées en ce qu'elles sont dopées par co-déposition ou par implantation avec des éléments tels que le bore, le phosphore, l'arsenic ou l'erbium.

18. Nano-structures réalisées selon l'une des revendications 16 ou 17 caractérisées en ce qu'elles sont encapsulées par dépôt d'un diélectrique.

20       19. Dispositif présentant des nano-structures selon l'une quelconque des revendications 16 à 18.

25       20. Cellule mémoire possédant une grille flottante, caractérisée en ce que la grille flottante est constituée de nano-structures selon l'une quelconque des revendications 16 à 18.

30       21. Cellule mémoire selon la revendication 20 caractérisée en ce qu'elle est un DOTFET.





# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2

INV

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B14216.3/ID DD2387
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02.14658 du 22.11.2002
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE REALISATION PAR CVD DE NANO-STRUCTURES DE MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR SUR DIELECTRIQUE, DE TAILLES HOMOGENES ET CONTROLEES.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	HARTMANN
	Prénoms	jean- Michel
Adresse	Rue	51.D rue des Aiguinards
	Code postal et ville	3 8 2 4 0 MEYLAN
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	SEMERIA
	Prénoms	Marie-Noëlle
Adresse	Rue	Rochetière
	Code postal et ville	3 8 2 5 0 SAINT-NIZIER-DU-MOUCHEROTTE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	MAZEN
	Prénoms	Frédéric
Adresse	Rue	15 rue René Thomas
	Code postal et ville	3 8 0 0 0 GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)		
-S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		
PARIS LE 3 DECEMBRE 2002 J. LEHU		

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235-03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B14216.3/ID DD2387
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02.14658 du 22.11.2002
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		
PROCÉDE DE REALISATION PAR CVD DE NANO-STRUCTURES DE MATERIAU SEMI-CONDUCTEUR SUR DIELECTRIQUE, DE TAILLES HOMOGENES ET CONTROLEES.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	BARON
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	27 Boulevard Joliot Curie
	Code postal et ville	93181 FONTAINE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 3 Décembre 2002 J.LEHU		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**